

#### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11288931 A

(43) Date of publication of application: 19 . 10 . 99

(51) Int. CI

H01L 21/316

C23C 16/40

H01L 21/31

H01L 21/768

(21) Application number: 11029302

(22) Date of filing: 05 . 02 . 99

(30) Priority:

05 . 02 . 98 JP 10 37929

(71) Applicant:

NIPPON ASM KK

(72) Inventor:

MATSUKI NOBUO

# (54) INSULATION FILM AND ITS MANUFACTURE

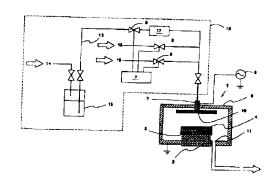
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form an insulation film with a low permttivity, improved heat resistance and moisture resistance by using a silicon hydrocarbon compound that is expressed by a specific general expression as a material gas for forming the insulation film.

SOLUTION: For forming an insulation film on a semiconductor substrate, first a silicon hydrocarbon compound whose generation expression is shown by  $\text{Si}{}^{\alpha}\text{O}{}^{\beta}\text{C}_{x}\text{H}_{y}$  (where  $\alpha,~\beta,~x,$  and y are integers) is vaporized directly as a material gas through a vaporization method. Then the gas is introduced into a reaction chamber 6 of a plasma CVD device 1. Then, an addition gas whose flow rate essentially has been reduced is introduced into the reaction chamber 6. Then, with the mixed gas between silicon hydrocarbon compound gas and the addition gas as a reaction gas, an insulation film is formed on a semiconductor substrate 4. By reducing the flow rate of the addition gas, the total flow rate of the reaction gas is essentially made to decrease. The obtained insulation film is extremely stable since it uses Si-O with a high total energy as a

basic framework.

COPYRIGHT: (C)1999.JPO



	,			
	-			
	-			
Y				

## (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平11-288931

(43)公開日 平成11年(1999)10月19日

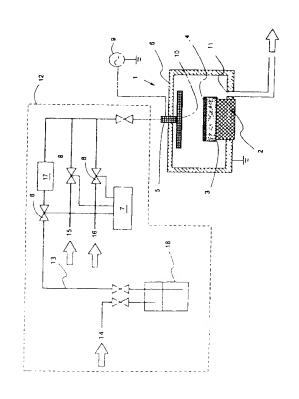
(51) Int.Cl. <sup>6</sup>		識別記号	FI		
H01L	21/316		H 0 1 L	21/316	X
C 2 3 C	16/40		C 2 3 C	16/40	
H01L	21/31		H 0 1 L	21/31	C
	21/768			21/90	S

		審査請求	未請求 請求項の数21 〇L (全 15 頁)	ı
(21)出願番号	<b>特願平</b> 11-29302	(71)出願人		
(22)出顧日	平成11年(1999) 2月5日		日本エー・エス・エム株式会社 東京都多摩市永山 6 丁目23番 1	
(a.s.) free No. No. 3 (C) and C)	44 PET 1710 07000	(72)発明者	松木信雄	
(31)優先権主張番号	特願平10-37929		東京都多摩市永山6丁目23番1 日本工	
(32)優先日	平10(1998) 2月5日		ー・エス・エム株式会社内	
(33)優先権主張国	日本(JP)	(74)代理人	弁理士 竹内 澄夫 (外1名)	

#### (54) 【発明の名称】 絶縁膜及びその製造方法

#### (57)【要約】

【課題】信頼性が高い低誘電率の絶縁膜を製造する。 【解決手段】耐熱性及び耐吸湿性が高い、低誘電率のシ リコン系有機絶縁膜の製造方法が与えられる。プラズマ CVD装置を使って主導体基板上に絶縁膜を形成するた めの方法は、一般式トiaOaCkHr(式中、a.B.x. yは整数)で表されるシリコン平炭化水素化合物を直接 気化方式によって気化させ、前記プリアマモ VD装置の 反応室に導入する工程と、実質的に流量の減少した活加 ガスを反応室内に導入する工程と、前記シリコン各族化 水素化合物ガス及び前記添加ガスの混合ガスを反応ガス として、プラブで重合反応によって前記半導体基板上に 絶縁膜を形成する工程と、から成る。 町記添加ガスの流 量を減少させることで、前記反応ガスに総流量が年質的 に減少し、その結果、反応カスの滞留時間が延長され、 膜中に連続多孔質構造が形成されて、話電率が低下す。 る。レジニン系理化が素化合物は、好適には、少なくと も一つのSi-O結合を有し、2つ以下のO Calter+i 結合を 有し、からSTに少な」とも2つの炭化が素基が結合した 構造を有する。



特開平11-288931

R6 【特許請求の範囲】 【請求項1】プラズマCVD装置を使って半導体基板ニ R2--Si--O -Si -R5 R-4 **R**3 (武中、R1, R2, R3, R4, R5及びR6は, CHa, C2 Ha, C2 Ha, C

30

に低誘電率の絶縁膜を形成するための方法であって、一 般式SilaOaCxHv(式中、a,β,x,yは整数)で表 されるシャロン系炭化水素化合物を直接気化方式によっ て気化させ、前記プラスマCND装置の反応室に導入す そこ時と、実質的に流量の減少した添加ガスを反応室内 に導えする工程と、前記シッコンチ炭化水素化合物ガス 及び前記添加ガスの混合ガスを反応ガスとして、プラズ マ重も反応によって前記半導体基板上に絶縁膜を形成す る工程と、から成り、前記添加ガスの流量を減少させる ことで、前記反応ガスの総流量が実質的に減少すること を特徴とする方法

【請木項2】請求項1に記載の方法であって、前記シリ コンチ族化水素化合物が、化学式。

$$\begin{array}{c} R1 \\ | \\ C_n H_{2 \, \bullet \, \bullet \, \bullet} : | \neg \theta \neg \, Si \, \neg \, \theta \neg \, C_n \, H_{2 \, \, n \, \bullet \, 1} \\ | \\ R2 \end{array}$$

(河中, R1及でR2.11, CH3, CoH3, CoH5, C3H7, C6H5のいず れかげまり、m及びnは任意の整数である。)で示される 化合物を分なくとも1種類含む、ところの方法。

【請木項3】請木項1に記載の方法であって、前記シリ コンデ炭化水素化合物が、化学式

(近切中、 R1, R2 及びR3は、 CH3, C2 H3, C2 H5, C3 H7, C6 H5 のい) ずれいであり、nlt任意の整数である。) で示される化 合物を少な「ヒも1種類含む、ヒころの方法。

【請大項4】請求項1に記載の方法であって、前記シリ コン系賦化水素化合物が、化学式:

式中、R1,R2 R3及びR4は、CH3,C2H3,C2H5,C3H7,C5H5 のいずれかであり、m及びnは任意の整数である。1 で示 される化合物を写なくとも1種類含む、ところの方法。

【請求項5】請求項1に記載の方法であって、前記シリ コン系炭化水素化合物が、化学式:

aHa, CeHs のいずれかである。)で示される化合物を少な くとも1種類含み、前記添加ガスが酸化率素(N2O)また は酸素(0a)、アルゴン[Ari]ガス及び、(またはヘリウム H - 10 - eト ガニである、ところで 方法。

【請す項6】請す項2に記載の方法であって、材料ガス として、さらに讃素項を及び4に記載の手なりともひと ィのシリコン系炭化水素化合物を含む,ところの方法。

【請水項で】請水項でする。4でいずれかに記載の方法で あって、前記季加ガスは、アルゴン(Ar)ガス及び/また はヘドウム(He) ガスである。ところの(友法)。

【請困項8】請水項1から45小寸れかに記載の方法で おって、前記春加力2は、木素(Hc) ガス及びごまたは? タン (CH4) ガヌである。とこれの方法。

20 【請水項 9】請太頃 1 から 4 さしずわかに記載す 方法で あって、前記添加セフは、水素(地) カス及びごまたはド タシコCH4 ) ガヌ並びにアルゴ。 (Ar) カス及り、またはヘ リウム(He) ガマの混合カスである。 ところの 5法。

【請求項10】請卡項1に記載の方法であって、前記シ リコン条族化生素化合物が、化学式

R1

(近世, R1,R2,R3及于R464, CHa, CaHa CaHa, CaHa, CaHa, CaHa のいずれかである。」で示される化合物を生なくとも「1 種類含み、前記番加力スが酸化蜜素 (NaO)または酸素  $(O_2)$ 、アルゴン(Ar)及び、または $(\cdot,\cdot)$ ウム(He)である。 っころの方法。

【請求項11】請求項10に記載の方法でもって、材料 ガスとしてさらに、請木項2から請木項5に記載の少 食 しっも一つのミリコン系炭化が素化合物ガスを含む。 こ こうりも洗。

【請末項12】化学市 40

$$C_{\mathfrak{o}} \coprod_{\mathfrak{o},\mathfrak{o}} -\theta - Si - 0 - C_{\mathfrak{n}} \coprod_{\mathfrak{o},\mathfrak{o}} H_{\mathfrak{o},\mathfrak{o}}$$

R1

大式中、R1英でROは、CHa, ChHa, CaHa, CaHa, CaHa, CaHaのいづ れつであり、m及 Ynは任意の整数である。) でほされる シリコン活炭化土素化合物を含む材料ガスを用いて、 ブ 50 ラズマC V D装置によりプラズマ重合させて基板 出口形 成された絶縁膜.

【請求項12】化学式:

R1 R3-Si-0 -C, H2 ...

R2

(近中, R1,R2及びR3は、CH3,C.H3,C2H5,C3H2,C6H5ぐいい ずれかであり、mは任意の整数である。1 で示されるシ ズマロVD装置によりプラズマ重合させて基板上に形成 された絶縁膜。

【請求項14】化学式

(式中, R1, R2, R3及びR4は, CH3, C2 H3, C2 H5, C3 H7, C6 H5 のいずれかであり、m及びnは任意の整数である。)で示 20 形成の原料。 されるシリコン系炭化水素化合物を含む材料ガスを用い て、プラズマCVD装置によりプロズマ重合させて基板 上に圧成された絶縁膜。

【請述項15】化学式:

(式中, R1, R2, R3, R4, R5及びR6は, CH3, C2 H3, C2 H5, C зНт, CeHs のいずれかである。) で示されるシリコン系炭 化水素化合物を含む材料ガス及び酸化窒素(N20)または 酸素(02)中酸化剤を用いて、プラブマCVD装置により プラスマ重合させて基板上に形成された絶縁膜。

【請求項16】化学式

40

三式中、R1, R2, R3及びR4は、CH3, CcH3, CcH5 C3H7, C6H5 **たいずれかでもる。」で示されるシリコン系炭化水素化** 合物を含む材料ガス及び酸化窒素(N2O)または酸素(O2) ^酸化剤を用いて、ブラズマCVD装置によりブラズマ 重合させて基板上は形成された絶縁膜。

【請述項17】膜を形成する基板近傍にガス状態で供給 され、化学反応により基板上に絶縁膜を形成するプラズ マCVD装置において使用する、化学式:

$$\begin{array}{c} I \\ R1 \\ I \\ C_{\bullet} H_{2 \bullet \bullet 1} & 0 - Si - 0 - C_{\bullet} H_{2 \bullet \bullet 1} \\ R2 \end{array}$$

《武中、R1及びR2は、CH3、C2H3、C2H5、C3H7、C6H5のいす れかであり、m及びmは任意の整数である。こで示される 膜形成の原料。

【請求項18】膜を形成する基板近傍にガス状態で供給 リコン辛戌化水素化合物を含む材料ガスを用いて、プラー10 され、化学反応により基板上に絶縁膜を形成するプラズ マCVD装置において使用する。化学式・

R1

(式中、R1, R2及びR3は、CH3, C2H3, C2H5, C3H1, C6H5のい ずれかであり、nは任意の整数である。)で示される膜

【請求項19】膜を形成する基板近傍にガス状態で供給 され、化学反応により基板上に絶縁膜を形成するプラズ マCVD装置において使用する、化学式:

(武中, R1, R2, R3及びR4は, CH3, C: H3, C: H5, C+H7, C6H5 30 のいずれかであり、m及びnは任意の整数である。) で示 される膜形成の原料。

【請求項20】膜を用成する基板近傍にガス状態で酸化 窒素(N20)または酸素(O2)の酸化剤とともに供給され、 化学反応により基板上に絶縁膜を形成するプラズマC V D装置において使用する、化学式:

(式中, R1, R2, R3, R4, R5及びR6は、CH3, C2 H3, C2 H5, C з Hz. Cs Hs のいずれかである。) できされる膜形成の原 料。

【請求項21】膜を形成する基板近傍にガス状態で酸化 窒素(NaO)または酸素(Oa)の酸化剤とともに供給され、 化学尺応により基根上に絶縁膜を形成するプラズマC V D装置において使用する。化学式:

R1

R2-Si-R4

R3

- 近中、R1,R2,R3をびR4は、(Ha,C2Ha,C2Ha,C3Ha,C3Ha,C6Ha のいずれかである。) で示される膜形成の質料。

### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明力属する技術分野】本発明は主導体素子の製造に 関し、特にプライマCVD法を用いて形成されるシリコン 系有機膜及びその製造で法に関する。

#### [0002]

【徒疾の技術】近年の主導体製置の高集積化への要求の高まりから、多層配線技術が注目されている。この多層配線技術が注目されている。この多層配線構造において表子の高速動作のネットになるのが、配線開の容量である。この配線間容量を低減するためには、絶縁膜の誘電素を上げる心要がある。そこで低誘電率の絶縁膜材料が開発が行われてきた。

【0.0.0.3】絶縁膜として使用される能圧のシリコン酸 化膜SiO.は、SiHaまたはSiciOCcHa)a女どのシリコンは「料 ガドに酸化剤として0。またはNiOを添加し納及びプラス マエスルギーによって製造するもので、その比誘電率は i=4.0程度であった。

【0004】これに対して、材料ガスとしてOFF-Hzを用いてプラスマCVD法によりフッ素化アモルファス・カーカ、膜を製造する試みがあされた。この絶縁膜は、比談電本、F2.0~2.4の低談電率を達成している

【0005】また、労定性の高いSmの結合で推費を利用 30 して、膜の誘電室を下げる試みが巻きれた。インプレビジリコ、の化合物であるP-TMOS(フィニキトリメトキンジ・ハウー化1・をバブリング法によって気化させ立材料が区を用いて、ブラブマCVD法により低圧のTorroで条件下で、リコルデ有機膜を製造するというものである。この総縁膜は、比誘電室を3.1の低誘電室を達成した。

【0006】さらに、模中に空孔を作り多孔質構造を利用して、膜の熱電器を下げる試みが為された。無機80G材料を用いてフビューコート法によって絶縁膜を製造するというものである。この絶縁膜は、比誘電率、=2 3の低誘電器を達成した。

#### [ 1007]

【化1】

【密明が解決しようとする課題】しかし、上記各アプロー・デには以下に説明するようなさまざまな欠点が存在する。

【①①②8】まず、ファ素化アモルファスカーボン膜は、耐熱性が低く「370㎡」、シジコン系材料との密着性が悪く、膜の機械的程度も低いという欠点を有する。耐熱性が低いと、例えば400℃以上の新温プロセスにおいて絶縁膜が破損する色減性がある。また密着性が悪いと瞳が剥がれる色微性がある。さらに噴み機械的強度が低いする、配限材料が破損する危険性もある

【10(0(1)】次に、P-TMOS轉はお料のP-TMOSが0-CH:の 結合をおり持ったの気相中で形成される車合体が異状に 10 は内裂付置、推構する購か連続多乳質構造(そうの細孔 構造)にならないため、或る程度以上に誘電器を低下さ せることができないという内点が有する。また、液体の P-TMOSをでプランプを切り致化させている点にも問題が ある。

【0010】とこでパブリング方式とは、液体材料中にアルゴングでなどのキャーアグスを通すことによって得られる材料の苦気をキャーアグスとともに反応室内に導入する方法である。この方法では一般に材料ガスの流量を確保するために力量でキャーアガスが必要になる。その結果反応室内に材料カスが苦留する時間が短くなり、低相中でように重合反応が生しなくなる。

【0011】きらに、アビンコート法による80G絶縁膜は、基板と一の材料が学布が行の問題及びキュア工程での温度制御装置に費やされる装置コフトの問題を有する。

【0012】したかって、料願発明の目的は、誘電率が低い、能熱性、削吸湿性及び富着性に優れた絶縁膜及び その製造方法を与えることである。

【0013】また、本発明の他の目的は、誘電等が低 9 ~ 、耐熱性、耐吸湿性及び治済性に優れた絶縁膜を製造 するための材料を与えることである。

【0014】さらに、は金明が他の目的は、装置コストを増大させることなり、容易に低誘電率の絶縁膜を製造。せるための方法を提供することである。

#### [0015]

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発門に任までリッツででし数置を使って手導体基板上に絶縁膜を形成するための方法は、一般説と主、OンでXHV一切中、a、3→ yは整数して表されるシリコン等抗化性基化合物を直接気度力能に乗って表されるシリコン等抗化性基化合物を直接気度が原定率に導入する工程と、実質的に流量の減少した。他性がより原定室内に導入する工程と、前記・ドコン・不用化力・を原定室内に導入する工程、前記・ドコン・不用化力・を原定室内に導入する工程と、が、のより、前記添加サスの流量を減少させることで、可能反応でより、前記添加サスの流量を減少させることで、可能反応サスの総流量が実質的に減少することを特徴とで、

【0016】ここで、具体的には前記シリコン系規化す。 50 素化合わは、化学式(A):

20

(読中、R1及びR2は、CHa、CaHa、CaHa、CaHa、CaHa、CaHaのいず れかであり、m及びnは任意の整数である。1 で示される 化合物を少なことも1種類含むものである。

【0017】それ以外に、前記シリコン系炭化水素化合 物は, 化学式(B):

(式中、R1, R2及びR3は、CH3, C:H3, C2H5, C3H7, C4H5のい ずれかてあり、nは任意の整数である。) で示される化 台物をりなくとも1種類含むものであってもよい。

**R**2

【0018】それ以外に、前記シリコン系炭化水素化合 物は、化体式(C):

(式中、R1, R2, R3 及びR4は、CH3, C2 H3, C2 H5, C3 H7, C6 H sのいすれかであり、m及びnは任意の整数である。)で 示される化合物を少なくとも 1種類含むものであっても

【0019】さらにそれ以外に、前記シリコン系炭化水 30 素化合物は、化锌式(D):

(武中, R1, R2 R3, R4, R5及びR6/tt, CH3, C2 H3, C2 H5, C 3Hz, C6He プいずれかである。) で示される化合物を少な くとも1種類含み、前記添加ガスが酸化窒素(N20)また。 は酸素(O<sub>2</sub>)、アルゴン(Ar)カス及び/またはヘリウム(H 40 e) ガネですってもよい。

【00m0】好適には、化学式(D)に材料ガスとして、 さらに化学式・A)及び化学式(B) ホツなくともひとつのシ こコン夫は化水素化合物を含むこともできる。

【00:1】具体的には、前記添加ガスは、アルゴン〈A r) ヴァ及び、(またはヘリウム (He) カスである。

【0022】それ以外にも、前記添加カスは、水素(Hz) ガス及び (またはメタン (OH4)ガスであってもよい。

【0023】さらに前記添加ガスは、水素(Hz)ガス及び

プまたはヘリウム (He) ガスの混合ガスであってもよい。 【0024】また前記シリコン系炭化水素化合物は、化 学式(E):

R1

R2 Si---R4

**R**3

(玩字、R1, R2, R3及びR4は、CH3, C2H3, C2H5, C3H7, C5H5 10 のいずれかである。」で示される化合物を少なくとも 1 種類含み、前記添加ガマが酸化窒素:N:0 または酸素 (O2 、アルゴン(Ar) 及びとまたはペリウム(He) であって \$ 250

【0005】 さらに、材料ガスとして、化学式(A)、 (B)、(C)及び(D)の生な「とも一つ(ユリコン系炭化)オ 素化合物ガスを含むこともできる。

【0026】一方、本発明に係る絶縁膜は化学式(A): RI

$$C_{\bullet}\,H_{2\,\bullet+1}-\Theta {\longrightarrow} S\,i {\longrightarrow} 0 \cdot C_{n}\,H_{2\,n+1}$$

R2

(式中、R1及びR2は、CH3、CaH3、CaH5、CaH7、CaH5 のいず れかであり、m及びnは任意の整数である。) で示される シリコン系炭化水素化合物を含む材料ガスを用いて,で ラスマC V D 装置によりプラスマ重合させて基板上に升に 成される。

【0017】また、本発明に係る絶縁膜は、化学式 (B) :

R1
$$R3 - Si - 0 \cdot \epsilon_{\bullet} H_{2 \bullet + 1}$$

$$R2$$

(武中, R1,R2及びR3は、CH3,C2H3,C3H5,C3H7,C6H5の)し、 すれかてあり、nは任意り整数である。) でデされるシ リコン系炭化水素化合物を含む材料カスを用いて、 プラ スマCVD装置によりプラズマ重合させて基板上に形成 される。

- 【0008】さらに、本産明に係る絶縁膜は、化学式 (C):

(此中、R1,R2,R3及むR4kt、CH3,C/Hx,C2Hs,C3Hz,C6H5 のいずれかでもり、m及びnは任意の監数である。」です されるシリコン系原化水素化合物を含む材料ガスを用い またはメタン (CHc) ガス点びにアルコン (Ar) ガス及び - 50 - て、プラズマCVD装置によりプラズマ重合させて基 板

(6)

20

30

上に形成される。

【①029】さらに、は発明に係る絶縁嘆は、孔学式

- 町中、R1, R2, R3, R4, R5及びR6は、CHa , Ca Ha , Ca Ha , Ca Ha , C 七 木素化合物を含む材料カス及び酸化窒素 (N2O) または 酸素:02)の酸化剤を用いて、プラスマCVD装置により プラズマ重合させて基板上に形成される。

【0030】さらにまた、本発明に係る絶縁膜は、化学 51 (E

R1

R2-Si-R4

R3

(新中、R1, R2, R3及でR4時、CH3, C2H3, C2H5, C6H7, C6H5 でしずれかである。)でテされるシリコン深炭化水素化 合物を含む材料ガス及び酸化窒素(N20)または酸素:0c) お酵化剤を用いて、プラブマCVD装置によりアラブマ 重合させて基板上に形成される。

【0031】一方、膜を形成する基板近傍にカス世態で 供給され、化学反応により基板上に絶縁膜を形成するプ ニュマCVD装置において使用する,本発明に任る膜肝 成原料は、化学式(A):

(式中、R1及びR2は、CH3 C2H3、C2H5、C3H7 C6H5でいず れたであり、m及びnは任意の整数である。i てかされ

【0032】また、膜を形成する基板近傍にガス状態で 供品され、化学反応により基板上に絶縁膜を形成するご ラブマCVD装置において使用する。本発明に係る膜型 40 成や料は、化学式(B):

R2

式中、R1,R2及びR3は、CHo,C/H3,C2Hs,C3H°,C6Hsのい すれかであり、nは任意の整数である。)で示される。 【10033】さらに、膜を形成する基板近傍にガス状態 50

で供給され、化学反応により基板上に絶縁膜を形成する プラズマCVD装置において使用する。本発明に係る膜 形式原料は、化学式(C):

《武中、R1, R2 R3及びR4は、CH3, C: H3 C; H5, C3 Ht, C6 H5  $_3$ H $_7$ , CeH $_5$  のいずれかてある。) て示されるシリコン系炭  $=10-\sigma$ いいずれかてあり、 ${\sf m}$ 及びnは任意小整数である。) で汗 される。

【0034】さらに、膜を形成する基板近傍にガス状態 で酸化窒素(N20)または酸素(O2)で酸化剤とともに供給 され、化学反応により基板上に絶材膜を制成するプラス マCVD装置において使用する、本発明に任る膜形成原 料は, 化学式(D):

(武中, R1, R2, R3, R4, R5及びR6は、CH5, CcHa, CcHs, C 3H7, C6H5のいずれかである。) て主される。

【0035】さらにまた、膜を形成する基板近傍にガス 壮態で酸化窒素(N₂0)または酸素(O;)の酸化剤とともに 供給され、化学反応により基板上に絶縁膜を形成する プ ラスマCVD装置において使用する。本発明に係る膜用 成厚料は、化学式(E):

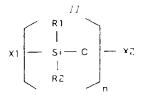
(武中, R1, R2, R3及びR4は, CHa, C: Ha, C: Ha, C+Ha, C+Ha, C+Ha の小ずれかである。)で注される。

[0036]

【作用】少なっとも一つでSi-O結合を有し、2つ以下の 0-C Heart 結合を有し、かつ2つ口上の炭化水素基かSi に結合したシリコン系炭化水素化合物を材料とし、直接 |代化方式によって該シリコン系炭化水素化合物を気化さ せる方法によって、誘電至が低く、耐熱性及び耐湿性に 優れた絶縁膜も形成される。

【0087】日記直接気化的式で氧化させた材料ガス は、プラズマ中を縦长重合体が呼ばされるのに必要な時 間の間滞留する。その結果(化じ)を基本構造とし、m び2以上の線状重召体が気相中で戊長する。これが 弁導 ||体基板上に堆積し連続多孔質構造の絶縁膜が形成され

【化2】



【百038】本発明に任う絶縁膜は高い話合エネルギー を有ける81-0を基本骨格とするため、極くて安定であ ち。また連続多乳質構造を有するため紙誌 電差化が実現 きれる。 さらに基本骨格である (-Sin 0-1n)\* 側面のダン 10 ∀31」、∀近、9は、疎水性の産化水素基で終端されるた め耐吸湿性が実現される。さらにまた、炭化サ素基とSi との結合は一般に安定でもり、例えば、デナル基との結 谷SI-CHV若につばらいせいらる結合SI-CeHsでは解離温。 度が500で以上である。主導体製造には450で以上の耐熱 性が末められるため非常に高い価熱性が実現される。

#### [0039]

【発明り実施の刑態】以下、図面を立えなから本発明に 31、言辞し「説明する。[7] は、本発明で用いられる。 トアーCVD装置を略示したものである。 装置は反応カラ 世紀装置12及びプラグマCVD装置1から成る。反応カス無 給裝置12ct、1・1・1が100円子、13とウイン13とに配置さ 北た制御ハルで8及びカス入力ポート14、15、16から成。 る。 善制御 ハイブ8には流量制御器7が接続され材料ガス を所定の流量に制御する。液体反応材料18のライン上に は液体を直接気化する気化装置17か接続されている。一 方,プラフマCVD装置1は反応室6,ガス尊入口5,サセブ ※3及びヒータ2から成る。円形のガス拡散板10の底面に は多数で細孔が設けられ、そこから主導体基板4に向か - て反応ガスが噴射される。反応室6には排気に11か設。 けられ、外部の真惚け、10(国定せず)と接続されるこ ーよって反応室6内部は真空排気される。 サビブタ3はガ 7 拡散板10に平行に対向して配置され、ヒータ2を通じ てその表面上に載置された半導体基板4を加熱保持す も。ガラ薄人口5は反応室6と電気的に絶縁され、外部の · 割周波電源9に接続されている。 ここでサセプタ3が高周 波電源9に接続されてもよい。こうしてカア抗散板10と サセプタ3は高周波電極として機能し、手導体基核40法 前59第12プログロ間定領域を生成する。

【① 0 4 0 】 4発明に停まずのタマビV D 装置を使って 40 (化学第7E): 4.導体基板上に絶縁膜を形成するためり方法は、一般式 ミョッロ x CxH・ - 武中、 a、A x、yは整数にで表され 子」/パロ。手機化が牽化会物を直接と化さ式によって圧 化主体、前記プライマCVD機関の反応室に導入する。 程・、実質的に流量で減り、生命加サイを反応室内に導 たから E程 1、前記 トーコンチ作代と奉出合作ガス及び 前記派加サスの混合ガスを反応だスールで、プラブマ重 合政忠には、て前記・導体基拠上に予談障が形成する工 程と、から戻り、前記は四ガスの流量を基できせること。 で、前記反応ガスン総抗量が実質的に減少することを特 50 【0042】上記添加ガスは、具体的にはアルゴンガス

徴とする。

【①①41】ここで、一般式SiュOsCxHy(式中、 a,  $\beta$ , c, yは整数)で表されるシリコン系炭化水素化合 物は「好適には、少なくとも一つのSi-O結合を有し、2 わ以下のO-Children 結合を有し、がつSiに少なくとも2 つの営化水素藍が結合した構造を有する化合物であっ 7、具体的には、化学式 A):

- 式中、R1及ひR2は、CHa、CaHa、CaHa、CaHa、CaHa、C6Haのいず れかであり、m及びnは任意の整数である。)で示される 化合物, 化学式(B):

(5切中, R1,R2及びR3は, CHa,CaHa,CaHa,CaHa,CaHa,CaHa すれかであり、nは任意の整数である。)で示される化 合物, 化学式(C):

(武中, R1, R2, R3及びR4は, CHa, C2 Ha, C2 Ha, C3 Ha, C6 Ha 30 のいずれかであり、m及りnは任意の整数である。) で示 される化合物、化学式(Dita

(空中、R1, R2, R3, R4, R5及びR6は、CH3, C2 H3, C2 H5, C зНл CoHoのいずれかである。) でテされる化合物及び酸 化剤の酸化窒素 No O) または酸素 (O2) の混合物, また/は

(武中、R1、R2、R3及びR4は、CHa、CaHa、CaHa、CaHa、CaHa、CeHa のいずれかである。)で示される化合物及び酸化剤の 酸 化窒素 N2 O] または酸素 (Oz) の混合物、以上のいずれる または任意の組み合わせから成る。

叔ぴ、またはヘリウムガスである。アルゴンガスは主に デラブット安定化のために使用される。またトリウムギ さばごうマックが一性氏が膜厚の均一性の向上のために 使用される。

【ロロ43】上記直接区化方式・は、流量制御された徹 (は材料を下め加熱された気化部で瞬間的に気化する方法) であって、バイニアグナ町・北き 異れるにはアルゴン なピアは サーアガスを心臓・一切に所定で流動の材料力 アが得くれるという点である。 こたがにて,は老心要で あったえ 舞のマルゴンガスまたは 50 竹ムガスを極端に 減ら甘ことが可能となり、結果的に反応ガラー総流量が 減りして、アップ・中で材料プラ切滞留する時間を延長 することができる。その結果、岡相中で十分な重合反応 か生り線也重合体を形成され、連続多孔質構造を有する 膜を生成することが可能となるのである。

【0044】ガス入力が…上14に下活性ガスがよりされ そと、上記ショコン条用化大素化合物の液体反応材料18 はいて1/13を通して制御のいで8小送られる。制御ハルー 18は流量制御器7を通りで液体反応材料18の流量を所定 の流量に制御する。流量制御された。「コンチな化水薬」 化合物18は氧化装置17~5年50秒、直接氧化力式で氧化さ **幻じ、添加ガスを使用する場合には、診断加ガスは入力** プート15及び16から導入され、制御「A 78を通して流」 量制御される。2種類以上の作加ガスを使用する場合に は、人力ポート15及び16と同様の人力ポート及びトルプ を増設し、添加ガスの制御を行う。気化されたシリコン 茶炭化水素化合物ガス及び、または添加カスはブラマヤ CVD装置105カス導入口5~導入される。真空排気された。 反応室1内部のカス拡散板10及び半導体基板4の間の空間 こは、好適には13 4MHzと430kHzの奮周波RF電圧が印加 されプログラ領域が形成される。 お導体基板4はサセブ ※3を通じて好適には350~450°Cの温度に加熱保持され ている。ガス拡散板10万細乳から導入された反応ウス。 は、半導体基板4万麦面近傍りプラスや領域に听途万時 間滞留する。この滞留時間が短いと線状重合体が平分に 成長しない。その結果基板上に堆積した膜が連続多孔構 造を有しないことになる。滞留時間は投刷カプリ流量に 反比例するため反応サスの流量を減らすことで滞留時間 を延長することが可能となる。:願はこの存に養且し、 添加ザスの流量を減りさせることで反じ方でで出流量を 極端に削減することに成功した。その結果、療法の重企 体がように収扱し、連続多利質構造を有する純縁膜が無 動きれる

【0045】年相中の反応を調整するこれ、子話性ガ ス、覆え生ガス, 笞 シーは酸化性ガスを微量水加するこ とが有いてせる。

【0046】不活性カニの - 1 m A (He) 乗びアルゴン:A わは、これそれのイオン化ドマンギー(1st innization energy が24.56 -eV)及び15-76 (eV)であって異なるた め、これらのいずれか若し、は両方の添加量を調整する。50

ことにより材料ガスの気相中の間応を制御することがで きる.

【0047】また、膜質の調整方法として、酸化性ガラ 又に還元性ガスの添加が有いである。酸化性ガス诺し、 は還元性ガスを使用するが、または両方とも使用しない かは、反じたくとして使用する材料ガスに合まれる酵素 の比率に:・変わる。材料ガスデデのS)と07 組成地

化学式(A) か場合 Si:0=1 2 化续数(B) 5場合 - Si(0=1-1 化存式(C) 万堪会。 Si:0=2 3 化续约(D) 点耦合: Si:0=2 1 化锑式(E) 沙場合。 Si:0=1 0

と選択するガス種により異なる。これもの材料ウス分子 は気相中で重合しオリゴマー(oligomer)を形成する。こ ひけつコマーで組成比は、理想的にはS1 0=1 1程度であ る。しかに、このオリコマーは基板上に成膜される段階 できらに重合が進み、膜状態では酸素の比率がより高。 なる。この組成比は,成勝される騰の比誘電率又はそで 他の膜質により異なるか、北下ご治・計制施例さては8~0 =2 3程度である。

【004~】膜中に取り込まれない材料ガス分子の酸素 は脱離してラフマ中に浮遊する。従って、材料カス分子 に含まれる酸素の比率が、成膜後の膜中に含まれる酸素 の比率に比べて高い場合には、プラズマ中に存遊する酸 素の量が多くなる。プラスマ中の酸素の量が増加する と、材料ガスのシリコン(Sr)原子に直接結合され膜形成 に必要な有機基が酸化され、結果として膜質の劣化を引 き起こす可能性がある。還完性ガスの水素(ロ。) 若しく は メル. (CH4)を柔加することにより、ブラスヤ中(5酸素) 分定が下がり、有機基の酸化を防止することができる。 また、酸素の比率が低い場合には、酸化性ガスを炸加す ひことにより膜形成に心要な酸素を供給する心要があ。

【0049】就膜された膜のFT-1R(アージエ変換点荷 外分光光度計りによるアパウトル測定値若してはXPS。 (X)線光電子分光法)により、Sr 0の組成比、比誘電率 及19円の安定性を測定し、それらの測定値に基づき酸化 性ガス苔 。 は慶命性ガスを使用するりか、または金 使用しないいかを決め、使用する場合にはそ 1 赤加量を 適宜調整することによって、適切な膜質を得ることが「可 能っなる

[0050]

【真朝例】、下、材料ガスとしてP-TMoS《ア・エルトリ メトキューコン (化1)、PM-DMOS(フェニシメチル ジェッキ. →シ》(化3.及びDM-DMOS(シメチレジ メトレファウント (化4) を使用した実験結果について 説明する。

【化3】

(9)

【0051】実験装置は通常のプラズマCVD装置(Eagle-10)を使用した。成膜条件は以下の通りである。

添加ガス:Ar, He, Ha, CH4

RF電力: 250W(13.4MHzと430kHzを合成して使用)

基板温度:400℃ 反応圧力:7 Torr

気化方法:直接気化方式

尚、滞留時間Rtは次のように定義される。

【數 1 】

Rt = 9.42 × 10<sup>7</sup> 
$$\frac{Pr \cdot Ts}{Ps \cdot Tr} \frac{r_w^2 d}{F}$$
 [s]

【0052】ここで Prは反応室圧力(Pa)、Psは標準気圧(Pa)、Trは反応ガスの平均温度(K)、Tsは標準温度(K)、Twシリコン基板の半径(m)、dはシリコン基板と上部電極との間隔(m)、Fは反応ガスの総流量(sccm)を表す。実験において、上記各パラメータは以下のような値に固定し、流量Fを変化させて、流量と比誘電率の関係を調べた。

 $Pr = 9.33 \times 10^2$  (Pa)

 $Ps = 1.01 \times 10^5$  Pa.)

Tr = 273 + 400 = 673 (K)

Ts = 273 (K)

r w = 0.1 (m)

d = 0.014 (m)

表 1 は比較例及ひ実施例の実験結果をまとめたものである。

【表1】

	, -					_	70	
	材料ガスの 流量(sccm)	Ar (sccm)	He (sccm)	H <sub>2</sub> (seem)	CH <sub>4</sub> (seem)	反応ガスの  総流量(sccm)	Ri (msec)	比誘電率 E
比較例1 (P-TMOS)	100	1000	1000	0	0	2100	24	3.38
比較例 2 (P-TMOS)	100	10	10	0	0	120	412	3.42
比較例 3 (PM-DMOS)	100	775	775	0	0	1650	30	3.41
比較例 4 (PM-DMOS)	100	550	550	0	0	1200	41	3.41
比較例 5 (PM-DMOS)	100	430	430	0	0	960	51	3.40
比較例 6 (PM-DMOS)	100	310	310	0	0	720	68	3.35
実施例 1 (PM-DMOS)	100	140	140	0	0	480	103	3.10
実施例 2 (PM-DMOS)	100	100	100	0	0	300	165	2.76
実施例 3 (PM·DMOS)	100	70	70	0	0	240	206	2.64
実施例 4 (PM-DMOS)	100	10	10	0	0	120	412	2.45
実施例 5 (DM-DMOS)	100	10	10	0	0	120	412	2.58
実施例 6 (DM-DMOS)	25	3	0	0	0	28	1764	2.51
実施例 7 (DM-DMOS)	25	0	5	0	0	30	1647	2.50
実施例 8 (DM-DMOS)	100	0	0	20	0	120	412	2.52
実施例 9 (DM-DMOS)	25	0	0	5	0	30	1647	2.49
実施例 1 0 (DM-DMOS)	25	0	0	0	5	30	1647	2.67
実施例 1 1 (DM-DMOS)	25	0	5	0	0	30	706	2.58

【0053】比較例1

材料ガス:P-TMOS(100 sccm)

添加ガス Ar (1000 sccm), He (1000 sccm)

反応ガスの総流量:2100 sccm

その他の成膜条件及び使用装置は上記の通り。計算の結果、滞留時間はRt=24 msecである。以上の条件で製造された絶縁膜の比誘電率はよ-3.38であった。

【0054】比較例2

材料ガス:P-TMOS(100 sccm)

添加ガス:Ar (10 sccm), He(10 sccm)

反応ガスの総流量:120 sccm

その他の成膜条件及び使用装置は上記の通り。計算の結果、滞留時間はRt = 412msecである。以上の条件で製造された絶縁膜の比誘電率は $\epsilon=3$  42であった。

【0055】比較例3

材料ガス:PM-DMOS(100 sccm)

添加ガス:Ar (775 sccm), He (775 sccm)

反応ガスの総流量:1650 sccm

その他の成膜条件及び使用装置は上記の通り。計算の結果、滞留時間はRt=30 msecである。以上の条件で製造された絶縁膜心比誘電率は ε=3.41であった。

【0056】比較例4

材料ガス:PM-DMOS(100 sccm)

添加ガス:Ar (550 sccm) , He (550 sccm)

反応ガスの総流量:1200 sccm

その他の成膜条件及び使用装置は上記の通り、計算の結 実、滞留時間はRt=41 msecである。以上の条件で製造 された絶縁膜の比誘電率は x=3.41であった。

【0057】比較例5

材料ガス:PM-DMOS(100 sccm)

添加ガス:Ar (430 sccm), He (430 sccm)

50 反応ガスの総流量:960 sccm

19

その他で成時条件及び使用装置は上記の通り。計算の結果、滞留時間にRt=51 msecである。以上の条件で製造された晩減膜の比談電率は $\epsilon$ =3.40であった。

【のいち~】比較例も

お料力 7 : PM-DMOS(100 sccm)

新加尔 : Ar:310 sccm), He(310 sccm)

反でガス 14g 充量 720 sccm

キウ他が投鞭条件及び使用装置は上記の通り。計算の結果、滞留時間にRt=68 msecである。以上の条件で製造された絶縁膜の比誘電室はε=3.35であった。

【0059】実施例1

未利料がマー PM-DMOS(100 sccm)

新加力 7 Ar (140 sccm) , He (140 sccm)

反応力スク総流量:480 sccm

ネの他の成膜条件及び使用装置は上記の通り。計算の結果、滞留時間はRt  $\simeq$  103msecである。以上の条件で製造された絶縁膜の比試電率は  $\epsilon=3$  10であった。

【0060】 裏施例じ

###計力 PM-DMOS(100 sccm)

添加ガス:Ar (100 sccm) , He (100 sccm)

展応サック総流量:300 sccm

その他の成膜条件及び使用装置は上記の通り。計算の結果、滞留時間はRtm165msecである。口上の条件で製造された絶縁膜の比誘電率はε=2.76であった。

【0061】実施例3

村料ガス: PM-DMOS(100 sccm)

添加カフ:Ar (70 sccm) He (70 sccm)

疫応ガスが終席量:240 sccm

その他の成膜条件及び使用装置は上記の通り。計算の結果、滞留時間はRt=206msecである。17上五条件で製造された絶縁膜の比誘電率は18年2-64であった。

【ロロも2】実施例4

料サッ PM-DMOS(100 sccm)

- 行用カフ:Ar (10 sccm), He (10 sccm)

反応カッの統流量・120 sccm

その他の就職条件及び使用装置は上記の通り。計算の結果、滞留時間はRt=412msecである。以上の条件で製造された絶縁膜の比誘電率はと=2.45であった。

【① ① 6 3】 以下は、DM-DMOSを材料ガスとして使用した実施例である。

【0064】 其施例5

F 野野 サラ DM - DMOS (100 sccm)

病鬼カック Ar 10 sccm), He(10 sccm,

現意サファモ流電 : 120 sccm

行力化力 抗勝 条件及立 使用装置は上記の通り。計算の結 現、無質時間はRt=412msecである。以上の条件で製造 すと生態対理の比談電率は x = 2,58であった。

【(ロロガム】 実施例し

計算: \*\* \* · DM-DMOS(25 sccm

添加文字 Ar 3 sccmi

20

反応ガスの紀流量:28 sccm

その他、抗腫条件及り使用装置は上記の通り。計算の結果、溝留時間はRt=1764msecである。以上の条件で製造されて絶縁膜の比誘電單は x = 2.51でまった。

【0066】実施例で

材料ザニ DM-DMOS 25 sccm)

添加ザイ Hei5 sccmi

反応サイプ紀元量:30 sccm

コの他の破職条件及り使用装置は上記の通り。計算の結 10 果、滞留時間はRt  $\approx$  1647msecである。以上の条件で製造 された絶縁膜の比該電路は $\epsilon=2.50$ であった。

【() 0 6 7】 実施例 8

材料ガマ ・DM-DMOS(100 sccm)

添加ガス。H2 (20 sccm)

反応ガラ四紀流量:120 sccm

その他の成膜を件及び使用装置は上記の通り、計算の結果、滞留時間はRt 412msecである。以上の条件で製造された絶縁膜の比誘電楽はミニ2.52であった。

【0068】電施例9

20 村井中サス・DM-DMOS (25 sccm)

添加ガス Ho (5 sccm)

反応サマの紀流量・30 sccm

その他の成膜条件及び使用装置は上記の通り。計算の結果、滞留時間はRt・1647msecである。以上の条件で製造された絶縁膜の比誘電率はε=2.49であった。

【0069】実施例10

井井料 サス : DM-DMOS (25 sccm)

折加サマ: CH4 (5 sccm)

反応カプの結流量:30 sccm

30 ×の他の成膜条件及び使用装置は上記の通り、計算の結 里、滞留時間はRt=1647msecである。以上の条件で製造 された絶縁膜の比誘電率はモ=2.67であった。

【((070】実施例11

成膜条件が上記実施例と以下の通り異なる。

添加カフ・He (5 sccm)

RF電力 400 W (27MHzごみ)

基板温度 400°C

反応圧力 Blorr

三化 方式、直接気化方式

40 村井中也 7 - DM-DMOS:25 sccm)

反応力平凸融流量:30 sccm

子() 化小成膜条件及り使用装置は上記の通り。計算の 結果、滞留時間はRt - 706msecである。() 上の条件で製造された純減膜の比談電学は1 = 2 58であった。

【① 6 7 1】出記考疑結果について、図2及び図3を参照したから、FTに考察する。例2はPM-DMOSについての 図でカフ D行流量と比誘電率の関係を示したグラフであり、例3はPM-DMOSについての滞留時間と比誘電率の関係を示したグラフであり、例3はPM-DMOSについての滞留時間と比誘電率の関係を示ったプラフである。

50 【0072】まず、PM-DMOSについてガス流量と比誘電

本の関係について検討する。図2.5 クラフを見ると依量が700sccm程度までは、比誘電率はます3.4でほぼ一定できることがわかる。しかし、流量が700sccmを切ったまたりから、比誘電率が下がり始め、流量が500sccmを切ると滞留時間が急激に増加すると同時に比誘電率が急激に減少するのがわかる。図2.5 グラフを見ると、滞留時間Rt=70 msecを超えたあたりから比誘電率が急激に減少する様子がわかる。Rt^400 msecでは比誘電率に2.45でいう極めて低誘電率な絶縁膜を実現した。

【0.0.7.3】したがって、以上の実験結果が多い、材料ガイとしてPM-DMOSを使用した場合には滞留時間をRt  $\sim$ 100 msecに制御すれば、絶縁膜の比誘電率を $\epsilon < 3.1$ に制御けることができることがわかった。

【① 0 7 4】次に、この実験結果がP-TMOSについて成り 立つかどうかを検討する。比較例1と比較例2 はともに 材料ガスとしてP-TMOSを使用した実験結果である。それ を見ると反応ガスを総定量を5 7%まで大きく削減して 4、比誘電率は減少しないことかわかる。したかって、 PM-DMOSで成立した流量と比誘電率の関係ないしは滞留 時間と比誘電率の関係はP-TMOSでは成立、ないことがわ 20 かる。

【①①75】ここで、材料ガスモンでDM DMOSを使用した実施例5~10を見てみると、絶縁膜の比談電学がまで2.7であり、非常に引きく制御されているのかわから、PM-DMOS及びDM-DMOSは同じ、化学式(A)の構造を有せる点で共通する。PM-DMOSは化学式(A)のR1及びR2にそれぞれC6Hs及びCHaを有し、一方DM-DMOSは化学式(A)のR1及びR2にそれぞれCHs及びCHaを有する。このことから化学式(A)の構造を有する材料カスは一般に比談電系が低いことがわかる。

【0076】また、材料カスの種類による比談電率の違いを検討する。比較例立と実施例4及び実施例5を比較すると、流量その他の成膜条件は全一同じてあるのに、P-TMOSの比談電率はませる。42であり、PM-DMOSの比談電 \*

(実験結果)

材料カス 成膜直夜の比誘電率 ε

PM-DMOS (集施例4) 2.45

2 Swood - Start 1944

DM-DMOS(実施例)) 2 58

記記実験紅果より、咸膜直後の比誘電準すと、温度120 で、視度100%の環境下で1時間放置したPCT試験後の比 40 誘電準、ここでは変化が見られず、両者の絶縁膜が極め で安定であることがわれる。

材料ガス:PM-DMOS(実施例4 , DM-DMOS(実施例5) 温度:10~7分で昇温

気宝:真常

測定方法:脱離する分子の量を計測

- 実験結集)図4は温度と、メタン (CH4) ガスム脱離に、 - 一クをむかえ、その後急激に減りすることがあかる。 起因する分子量16の射脱離スペクトル Thermal descript - 30 - 方DM-DMOS (実施例 5) は、500℃付近から脱離か始ま

\* 報はより2 45、DM-DMOSの比誘電率はも=2 58と大きく 異なることがわかる。これは、材料ウスの分子構造の違いによるものであると推察される。PM-DMOS及 JOM-DMOS は比較的不安定な0-CHs 結合をもつ有するが、この結合 が切れて重合反応が生し気相中で線状重合体(化 5) が 形成される。

22

【他5】

$$x_1 \begin{bmatrix} R_1 \\ 1 \\ S_1 - O \\ 1 \\ R_2 \end{bmatrix} - x_2$$

【0077】モして、この重合体が半導体基板上に堆積 と連続多孔構造の膜が形成され、膜の誘電率が下がる。 一方、P-TMOSにO-CHo結合を3で有するため、滞留時間 を延ばしても無相中で形成される重合体は線状には成長 しない。そのため堆積する膜に重続多孔質構造にはなら ず、膜の誘電率は下が多ない。

【0078】したがって以上の実験結果から、材料ガスとして使用するシリコン浮炭化水素化合物はSi-0結合を有するだけではなく、2つ以下の0-CnHr++ 結合を有しかつSiに少なくとも2つの炭化水素基が結合したものが好適であることがわかった。

【0079】 さらに、実施例4及び5について以下の2 つの実験を行い、両者の薄膜の性能について検証した。

【 () () 8 () 】 [実験 (I) ] PCT試験 実験条件:

実験装置:Pressure Cooker

30 材料ガス PM-DMOS(実施例4:、DM-DMOS(実施例5)

膜厚 . 1 μm 温度 : 120℃ 湿度 : 100%

放置時間 1時間

放置後の比誘電率 ε'

2. 45 2. 58

(on spectra)との関係を示したものである。このグラフから、PM-DMOS (実施例4 は、450℃付近から脱離が始まり、800℃付近でビークをむかえ、960℃付近で脱離が終了することがわかる。一方DM-DMOS (実施例3) は、500℃付近から貯離が始まり、800℃付近でピークをむめまえ、1000で付近で脱離が終了することがわかる。

【0083】また図5は温度上、絶縁膜から脱離するすべての種類の分子の絵数に起いする圧力の上昇上の関係を示したものである。このグラフから、PM-DMOS(実施例4)は、500℃付近から脱離が始まり、820℃付近でピークをむかえ、その後急激に減少することがあかる。一下DM-DMOS(実施例5)は、500℃付近つら距離が発ま

り、840℃付近でピークをむかえ、その後急激に減少することかわかる。

【0053】図4及び5の結果より、PM-DMOS(実施例4)については450℃ル下ではガスの脱離が生じず、またDM-DMOS(実施例5)については500℃以下ではガスの脱離が生じないことから、いずれも低誘電平膜に必要な耐熱温度400~450℃はカリアしていることがわかった。しませ DM-DMOSでは500℃という高い価熱性能を有することがわかった。

### [0084]

【発明の効果】本発明に係るシリコ、至炭化水素化合物を材料カスとして使用する本発明に係る絶縁膜の製造方法によって、耐熱性及び耐吸温性の高い低談電率の膜を製造することが可能となった。

【0085】また、本発明に任る絶縁膜の製造方法によって、反応ガスの滞留時間を制御することによって、容易に膜の誘電率を制御できるようになった。

【0086】さらに、本発明に係る絶縁膜の製造方法に よって、極めて安定でかつ高い耐熱性能を有する低誘電 素の絶縁膜を製造することができるようになった。

【0087】さらにまた、本発明に任る絶縁膜の製造方法によれば、装置コストを増大させることなく、容易に低誘電率の絶縁膜を製造することができる。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明に係る絶縁膜の製造に使用する プラズマCVD装置を略示したものである。

【図2】図2は、材料ガスとしてPM-DMOSを使用した実験における反応ガス総流量と比誘電率の関係を示すプラフである。

【回3】回3は、材料ガスとしてPM-DMOSを使用した実験における講習時間と此該電楽の関係を示すグラフである。

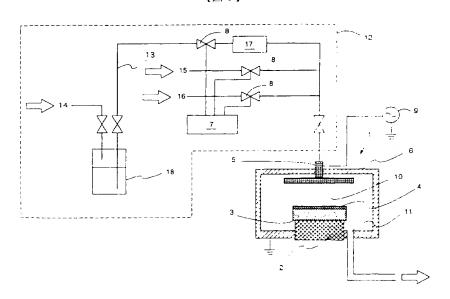
【[-]4】[[-]4] に、本発明により成膜したPM-DMOS膜及びD M-DMOS膜において、その温度とCH4の脱離との関係を示すプラフでもも

【[引5】[引5]: :発明により成膜したPM-DMOS膜及びD M-DMOS膜には、ここで温度とすべての脱離分子に起因 する圧力にエ昇」に関係を示すグラフである。

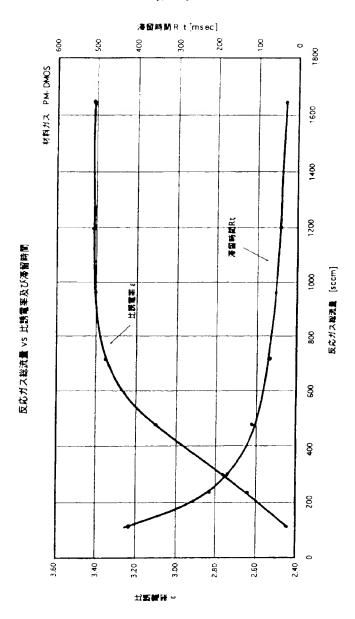
#### 10 【符号已信9世】

0	【注:专广诗代》:】	
	1	mラフマ CVD装置
	2	F W
	3	interior to
	4	主導体基板
	5	サス漢人口
	6	反応室
	7	流量制御装置
	8	制御ニュレブ
	9	高即改電源
20	10	ガス拡散板
	11	排气口
	12	反応カス供給装置
	13	736
	14	カストカナート
	15	サストカポート
	16	サストカポート
	17	氧化装置
	18	液体反応材料

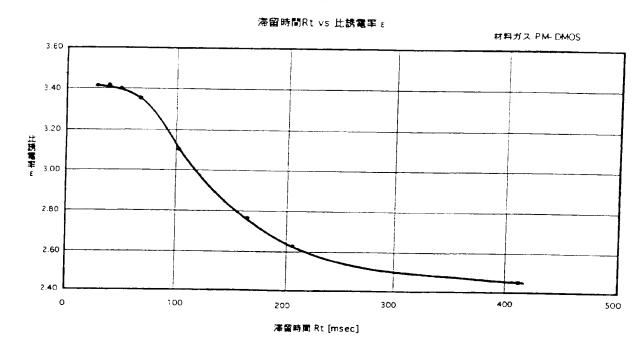
[図1]



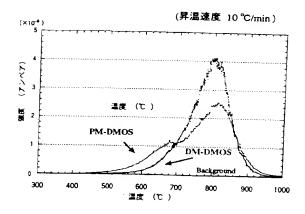
[図2]



【図3】







【図5】

